Über die Funktion des Formaldehyds in den Grundierungsbädern der Naphtol AS-Färberei

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Paul Kubitzky
aus Reutlingen.

Bernhard Sporn Verlag Zeulenroda
1937

Von der Fakultät angenommen den 3. Juni 1937

Dekan: Prof. Dr. Lehmann.

Berichterstatter: Prof. Dr. P. Neber.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Neber im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

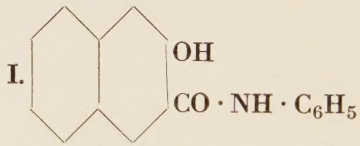
Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

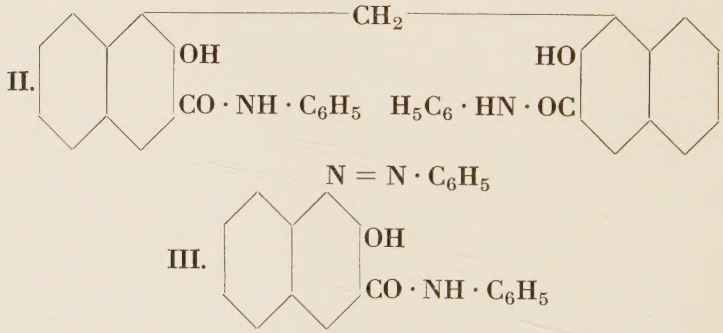
Ebenso danke ich dem Vorstand des Chemischen Instituts Herrn Hofrat Professor Dr. W. Schlenk für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Theoretischer Teil.

Der Verbrauch der Alkalisalze der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide in den Grundierungsbädern der Naphtol AS-Färberei erlitt einen gewaltigen Auftrieb durch eine Patentanmeldung[1] der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, in der die Zugabe von Formaldehyd als Stabilisierungsmittel zu dem Ansatz der genannten Bäder angekündigt wurde. In dem angezogenen Patent wird betont, daß durch den Zusatz von Formaldehyd aus den Alkalisalzen der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide gänzlich neue Produkte entstünden, die gegenüber den nicht mit Formaldehyd behandelten Aryliden färberisch weitaus günstigere Resultate aufwiesen. Über die Natur dieser neuen Verbindungen werden direkte Angaben nicht gemacht, jedoch ausdrücklich betont, daß es sich dabei nicht etwa um die Bildung von Abkömmlingen des Dinaphtylmethans handeln könne.

Gleichwohl erschien später eine Arbeit von K. Braß und P. Sommer[2], die sich mit der Kondensation von Formaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäure-aryliden befaßte, worin die genannten Autoren auf Grund ihrer experimentellen Befunde zu dem Schluß kommen, daß bei der Umsetzung von Formaldehyd mit z. B. dem Alkalisalz des 2,3-Oxynaphtoesäure-anilids (I) unter Beteiligung von einem Mol. Aldehyd und zwei Mol. Arylid





das Methylen-bis-2-oxynaphtoesäure-anilid (II) entstünde, das als Grundierungsmittel auf der Faser bei der darauf folgenden Kupplung

1) D.R.P. 279314 [1913].
2) B. *61*, 993 [1928].

mit zwei Mol. eines Diazoniumsalzes unter Herausnahme von Formaldehyd in den Farbstoff III überführt würde. Das war äußerst unwahrscheinlich. Derartige Methylenverbindungen lassen sich zwar in dem angedeuteten Sinne mit Diazoniumsalz spalten[1], allein die Alkalisalze derartiger Methylen-bis-naphtole sind äußerst schwer im Wasser löslich und die Farbstoffbildung erfolgt unter den Bedingungen der Naphtol AS-Färberei so langsam, daß eine Verwendung derartiger Substanzen in der Praxis nicht in Frage kommt.

Nun weiß man, daß die Einwirkung von Formaldehyd auf Oxyphenole zu den Alkalisalzen primärer Alkohole führt, es lag also die Vermutung sehr nahe, daß es sich bei der Umsetzung des Formaldehyds in der Naphtolreihe um ähnliche Vorgänge handle.

Dazu kam ein Befund von K. Fries[2], der sich mit der Addition von Formaldehyd an β-Naphtol selbst beschäftigte, zwar, wie er betont, „trotz vieler Bemühungen die Kondensation auf der ersten Stufe, also beim Carbinol IV, nicht festhalten konnte", dem es jedoch bei der Verwendung eines gewaltigen Überschusses von Formaldehyd gelang, das „Methylol-halbacetal" V zu fassen.

Diese Feststellungen waren für uns mitbestimmend für die Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit.

IV.

V.

Nach Braß und Sommer entsteht aus 2,3-Oxynaphtoesäure-anilid, Alkali und Formaldehyd das „Methylen-bis-naphtol" II vom Schmp. 265°. Wir können diesen Befund nicht bestätigen. Wir haben die genaue Vorschrift der genannten Autoren sehr häufig wiederholt und erhalten selbst „nach dreimaligem Wiederauflösen der Substanz in verdünntem Alkali und Ausfällen mit verdünnter Säure" nach dem Umkristallisieren aus Aceton einen Körper, der sich erstmals bei 148° unter Abspaltung von Formaldehyd und Wasser zersetzt, sofort wieder erstarrt, dann allerdings mehr als 100° höher schmilzt und in den Braß'schen Körper übergeht. Das primäre Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf 2,3-Oxynaphtoesäure-anilid hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}O_3N$ und nicht $C_{35}H_{26}O_4N_2$ und stellt das Methylol VII dar.

Braß und Sommer haben das primäre Produkt mit in Händen gehabt, es jedoch zur Reinigung aus heißem Pyridin umkristallisiert. Dabei spaltet das Methylol Wasser und Formaldehyd ab und geht in

1) Möhlau und Strohbach, B. *33*, 805 [1900].
2) A. *511*, 239 [1934].

die Methylenverbindung II über. Allein es ist ihnen entgangen, daß dieses „Methylen-bis-naphtol“ immer mit zwei Mol. Pyridin kristallisiert, das auch nach tagelangem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure sich nicht entfernen läßt. Die Analysenwerte dieser Pyridin-Additionsverbindung sind, was vor allem den Stickstoff betrifft, gänzlich andere als sie Braß und Sommer für die von ihnen erhaltene reine Methylenverbindung angeben. Aus dem gleichen Grund kann eine Molekulargewichtsbestimmung in Pyridin, wie sie dort ausgeführt wurde, nicht zum Ziele führen.

Das „Dinatriumsalz“ ihres Methylen-bis-naphtols von der Zusammensetzung $C_{35}H_{24}O_4N_2Na_2$ ist in Wirklichkeit eine Mononatriumverbindung von der Bruttoformel $C_{18}H_{14}O_3NNa$, denn aus ihm erhält man beim vorsichtigen Zerlegen seiner wässrigen Lösung mit verdünnter Säure das bei 148° schmelzende Methylol und nicht die Methylenverbindung.

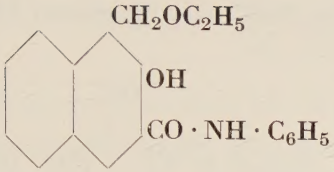
Bei der Aufstellung einer Formel für die Substanzen, die aus Formaldehyd und den 2,3-Oxynaphtoesäure-aryliden entstehen und, im Gegensatz zu der Braß'schen Auffassung, in den Grundierungsbädern der Naphtol AS-Färberei enthalten sind, hat man zunächst die Wahl zwischen dem Halbacetal VI, zweitens einem lockeren Additionsprodukt von Formaldehyd an das Arylid oder dem Methylol VII.

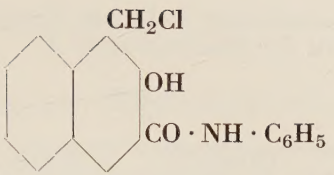
VI.

VII.

Das Halbacetal scheidet aus, die Substanz ist in verdünntem Alkali leicht und unverändert löslich. Für die Auffassung als einer lockeren Additionsverbindung spricht zunächst der Umstand, daß Diazoniumsalze aus diesen Verbindungen den Formaldehyd sofort verdrängen und dabei den Farbstoff analog III bilden. Die Entstehung eines Farbstoffes aus VII ist zunächst sehr unwahrscheinlich, da eine Verdrängung der primären Alkoholgruppe durch die Diazokomponente bis jetzt noch niemals beobachtet worden ist. Für die Richtigkeit der Methylolformel können jedoch folgende Beweise herangezogen werden:

1. Die Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid führt zu einer Diacetyl- und Dibenzoylverbindung, deren Bildung eine lockere Additionsverbindung nicht erklären kann. Die beiden Substanzen unterscheiden sich scharf von den analogen Derivaten des „Methylen-bis-naphtols“, wie sie Braß und Sommer erhalten haben.
2. Das Methylol läßt sich durch geringe Mengen Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol verätheren (Formel VIII), unter Ausschluß von Alkohol durch Salzsäure verestern (Formel IX).

VIII. 

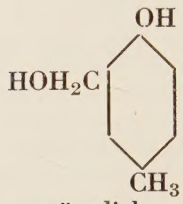
IX. 

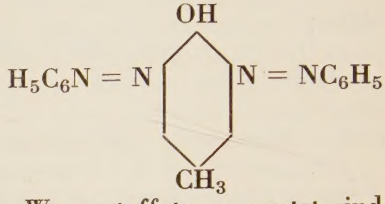
3. Die Einwirkung äquimolekularer Mengen von Formaldehyd auf β-Naphtol führt bei Gegenwart von Alkali unter bestimmten Bedingungen im Gegensatz zum Befund von K. Fries[1] in sehr guter Ausbeute und glatter Reaktion über das Natriumsalz zum 2-Oxynaphtyl-carbinol IV. Daß es sich dabei nicht etwa um das Halbacetal handelt, bei dem die Methylolkomponente am Sauerstoff verankert ist, geht, abgesehen von seiner unveränderten Löslichkeit in kaltem verdünnten Alkali, daraus hervor, daß es eine Diacetyl- und Dibenzoylverbindung liefert, vor allem aber daraus, daß die katalytische Hydrierung von 2-Oxy-1-naphtaldehyd, dessen Konstitutionsformel einwandfrei sicher steht, zu genau demselben Methylol IV führt, mit all den Eigenschaften, die das Additionsprodukt von Formaldehyd an β-Naphtol besitzt, wie aus dem praktischen Teil ersichtlich. Aus diesem Reduktionsprodukt, also dem primären Alkohol, wird durch Phenyldiazoniumchlorid der Formaldehyd ebenfalls verdrängt unter Bildung des gleichen Farbstoffes, der aus β-Naphtol und Diazoniumsalz direkt entsteht.
4. Es ist allgemein bekannt, daß die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf bestimmte Carbonsäuren unter Verdrängung der Carboxylgruppe zu Azofarbstoffen führt. Daß aber auch aus primären Alkoholen auf die gleiche Art und Weise der Formaldehyd verdrängt wird, ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Und doch gelingt diese Reaktion genau wie beim Naphtyl-carbinol IV mit Phenyldiazoniumchlorid bei allen Methylolen, die durch Einwirkung von Formaldehyd auf die alkalische Lösung der 2,3-Oxynaphtoesäure-arylide (Grundierungssubstanzen der Naphtol AS-Färberei) erhalten werden. Bei der nachfolgenden Entwicklung durch das Diazoniumsalz wird der Formaldehyd verdrängt und auf der Faser der gewünschte Azofarbstoff erzeugt.

Daß diese Beobachtung bis jetzt nie in der Benzolreihe gemacht wurde, liegt nicht etwa darin begründet, daß dort die Verdrängung von Formaldehyd aus einem primären Alkohol unmöglich ist, sondern einzig und allein an der Tatsache, daß niemand bis jetzt einen geeigneten Oxybenzylalkohol auf sein Verhalten gegenüber einem Diazoniumsalz geprüft hat. Beim o- oder p-Oxybenzylalkohol hat das Diazoniumsalz immer noch eine zur Hydroxylgruppe ortho- bzw.

1) A. *511*, 239 [1934].

paraständige Stelle zum Kuppeln frei. Wählt man aber einen Alkohol mit der Strukturformel X

X. 

XI. 

bei dem sämtliche o- und p-ständige Wasserstoffatome ersetzt sind, so gelingt auch hier die Verdrängung des Formaldehyds durch die Diazokomponente in quantitativer Weise unter Bildung des Azofarbstoffes XI, wie durch P. W. Neber einwandfrei bewiesen wurde.

Beschreibung der Versuche.

1-Oxymethyl-2-oxy-naphtalin IV.

Zu der Lösung von 14,4 g β-Naphtol in 50,5 ccm Natriumäthylat (aus 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol) werden bei Raumtemperatur tropfenweise 8 ccm 40 proz. Formalin zugegeben. Die Kristallisation des Natriumsalzes beginnt nach etwa 10 Minuten und ist nach 1 Stunde beendet. Ausbeute: 13,9 g. Beim Erhitzen färbt sich das Salz von 125° ab dunkel und zersetzt sich bei 153°.

0,1443 g Subst.: 0,0484 g Na_2SO_4
$C_{11}H_9O_2Na \cdot H_2O$ (214,08) Ber. Na 10,74
Gef. Na 10,86

Das freie Methylol erhält man aus der kalten wässrigen Lösung dieses Salzes durch Ansäuern mit berechneter Menge 2 n-Salzsäure. Zur Analyse wird das Methylol in gerade genügend kaltem Benzol gelöst, filtriert, mit etwa dem halben Volumen Ligroin versetzt und in Eiswasser gekühlt. Man erhält so farblose, blättrige Kristalle, die bei 92° unter Zersetzung schmelzen.

0,1521 g Subst.: 0,4229 g CO_2, 0,0800 g H_2O
$C_{11}H_{10}O_2$ (174,07) Ber. C 75,88 H 5,78
Gef. C 75,83 H 5,88

Mol.-Gew. 0,2182 g Subst.: 31,9075 g Benzol (thiophenfrei)
$\triangle = 0{,}200°$ Mol.-Gew. Ber. 174
Gef. 174

Molekulargewichts-Bestimmung des roten Farbstoffes vom Schmp. 130°, der aus dem Methylol und Diazoniumchlorid erhalten wird. Mol.-Gew. 0,2212 g Subst.: 15,1516 g Benzol (thiophenfrei) $\triangle = 0{,}290°$

Mol.-Gew. Ber. 248
Gef. 256.

1-(Benzoyl-oxymethyl)-2-benzoyloxy-naphtalin.

Zu der Lösung von 1,7 g des voranstehenden Methylols in 3 ccm Pyridin wird bei 0° die Lösung von 2,8 g Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin langsam zugegeben. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt, der klebrige Niederschlag mit Alkohol angerieben, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 110°. Ausbeute an reiner Substanz: 1,2 g.

0,1694 g Subst.: 0,4877 g CO_2, 0,0762 g H_2O
$C_{25}H_{18}O_4$ (382,14) Ber. C 78,50 H 4,74
Gef. C 78,52 H 5,03

3,82 g obiger Verbindung werden unter Rückflußkühlung mit 1,68 g Natriumhydroxyd, das in 3 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol gelöst wurde, 24 Stunden gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch, sowie beim Einengen des Alkohols scheidet sich das Alkalisalz aus, das abfiltriert, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurde. Ausbeute: 1,7 g. Schmp. 122°. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Benzoesäure zeigt keine Depression.

Das mit Wasser verdünnte Filtrat wird angesäuert und vom Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1,3 g. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt der Körper bei 201° und hat sich mit dem Methylen-di-naphtol identisch erwiesen.

1-(Acet-oxymethyl)-2-acetoxy-naphtalin.

Unter denselben Bedingungen wie vorher gibt man zu der Lösung von 1,7 g des Methylols in 3 ccm Pyridin ein Gemenge von 1,6 g Acetylchlorid und 5 ccm Pyridin. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag mit wenig Alkohol angerieben, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 75°. Ausbeute an reiner Substanz: 1,4 g.

0,1517 g Subst.: 0,3876 g CO_2, 0,0786 g H_2O
$C_{15}H_{14}O_4$ (258,10) Ber. C 69,73 H 5,46
Gef. C 69,68 H 5,79.

Bis-(2-oxynaphtyl-1)-methan.

Man löst das Natriumsalz des Methylols, das aus 14,4 g β-Naphtol, 50,5 ccm Natriumäthylat und 8 ccm 40 proz. Formalin dargestellt wurde, in Wasser, kocht auf und fällt die heiße Lösung mit verdünnter Salzsäure. Der Körper schmilzt bei 201°. Als Zwischenprodukt kann man beim Abkühlen der wässrigen Lösung (2 g obigen Salzes in 6 ccm Wasser gelöst) das Natriumsalz des Bis-(2-oxynaphtyl-1)-methan fassen, das bei 256° schmilzt.

Bis-(2-benzoyl-oxynaphtyl-1)-methan.

Zu der Lösung von 1,5 g der voranstehenden Methylenverbindung in 8 ccm Pyridin wird bei 0° eine Lösung von 1,4 g Benzoylchlorid in 2,5 ccm Pyridin langsam zugegeben. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt, der klebrige Niederschlag mit Alkohol angerieben, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 187°. Ausbeute an reiner Substanz: 2,1 g.

0,1486 g Subst.: 0,4480 g CO_2, 0,0664 g H_2O
$C_{35}H_{24}O_4$ (508,18) Ber. C 82,64 H 4,75
Gef. C 82,22 H 4,99.

Bis-(2-acet-oxynaphtyl-1)-methan.

Zu der Lösung von 1,5 g der Methylenverbindung in 8 ccm Pyridin gibt man ein Gemenge von 0,8 g Acetylchlorid und 2,5 ccm Pyridin. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 217°. Ausbeute an reiner Substanz: 0,6 g.

0,1267 g Subst.: 0, 3614 g CO_2, 0, 0631 g H_2O
$C_{25}H_{20}O_4$ (384,15) Ber. C 78,09 H 5,24
Gef. C 77,81 H 5,57.

Einwirkung von Formaldehyd auf β-Naphtol-methyläther.

Man löst 2 g β-Naphtol-methyläther in 60 ccm Alkohol und 6,3 ccm Natriumäthylat (aus 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol) und gibt 5 ccm 40 proz. Formalin hinzu. Trotz monatelangem Stehen erhält man durch Fällen mit Wasser quantitativ das Ausgangsmaterial zurück, das bei 75° schmilzt. Mischschmelzpunkt mit dem reinen Äther 74°.

Aethyliden-β-dinaphthylenoxyd[1].

5,8 g β-Naphtol werden in gerade genügender Menge absolutem Alkohol (7 ccm), dem ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt war, gelöst. Bei Raumtemperatur wird etwas mehr als die berechnete Menge Paraldehyd (2 g) hinzugegeben und stehen gelassen. Nach 8 Tagen haben sich farblose Kristalle ausgeschieden. Aus Aceton umkristallisiert schmelzen sie bei 173° unter Zersetzung.

0,1372 g Subst.: 0,4468 g CO_2, 0,0687 g H_2O
$C_{22}H_{16}O$ (296,12) Ber. C 89,16 H 5,44
Gef. C 88,82 H 5,60.

1) vgl. A. 237, 270 [1887].

Natriumsalz des 1-Oxymethyl-2,3-oxy-naphtoesäure-anilids.

Zu der Lösung von 5,2 g 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid in 10 ccm Wasser und 0,85 g Natriumhydroxyd gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 1,5 ccm 40 proz. Formalin. Die Kristallisation des Salzes beginnt schon nach 10 Minuten. Nach 1 Stunde wird der gelbe Niederschlag abgesaugt. Ausbeute: 4,5 g. Ein Ansatz mit 130 g 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid gibt eine Ausbeute von 114 g des Salzes, das in Wasser leicht löslich ist. Die Reinigung des Salzes geschieht durch Lösen in wenig Alkohol und Eingießen in absoluten Äther. Schmp. über 280°.

0,1340 g Subst.: 0,3368 g CO_2, 0,0589 g H_2O — 0,1693 g Subst.: 0,0387 g Na_2SO_4

$C_{18}H_{14}O_3NNa$ (315,11) Ber. C 68,54 H 4,47 Na 7,29
Gef. C 68,55 H 4,91 Na 7,40.

Wird die Lösung des Natriumsalzes in wenig Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, so scheidet sich das Mono-Natriumsalz der Methylenverbindung aus. Gelbe Kristalle, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser sehr schwer löslich sind. Zur Verbrennung wurde das Salz im Vakuum getrocknet.
0,1519 g Subst.: 0,4028 g CO_2, 0,0684 g H_2O — 0,1474 g Subst.: 0,0186 g Na_2SO_4 — 0,1648 g Subst.: 7,5 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{35}H_{25}O_4N_2Na \cdot H_2O$ (578,22)
Ber. C 72,63 H 4,70 N 4,84 Na 3,97
Gef. C 72,32 H 5,03 N 5,10 Na 4,08.

Nach Braß B. 61, 998 [1928] wurden 6 g 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid mit 12 ccm 30 proz. Natronlauge angeteigt, in 400 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 4 ccm 40 proz. Formalin zugegeben. Nach 15 Stunden wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt und das Natriumsalz abgesaugt. Der gelbe Niederschlag wurde dreimal in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und mit 10 proz. Schwefelsäure wieder gefällt. Die Substanz stellt das Methylol dar und zersetzt sich unterhalb 150°. Die Natriumbestimmung des ausgefällten, kanariengelben Salzes, das scharf abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser gewaschen und 6 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet wurde, ergab:

0,1448 g Subst.: 0,0319 g Na_2SO_4

$C_{18}H_{14}O_3NNa$ (315,11) Ber. Na 7,29
Gef. Na 7,13.

Derselbe Ansatz wird wiederum 15 Stunden stehen gelassen, dann je ein Teil 1, 2 und 4 Stunden auf 90° erhitzt und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Alle Substanzen zersetzen sich unterhalb 160°.

Je 2 g dieser Körper werden mit wenig kaltem Aceton angerieben. Aus den Lösungen fallen sofort wieder gelbe Kristalle aus,

die bei 150° schmelzen und das freie Methylol darstellen. Ausbeuten: 1,7 bis 1,8 g.

Obiger Ansatz, nur mit halben Mengen, bleibt verschieden lange bei Raumtemperatur stehen und wird dann mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das Reinigen des Gemisches geschieht mit wenig Aceton, in dem das 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid so gut wie unlöslich ist.

Schmp. des 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilids: 247°.

Nach 1 Std. ist das Anilid so gut wie nicht angegriffen.

Nach 2 Std. Ausb. 2,6 g. Schmp. bei 180°, nach dem Reinigen bei 234°. Ausbeute: 1 g.

Nach 3 Std. Ausb. 2,5 g. Schmp. bei 170°, nach dem Reinigen bei 230°. Ausbeute: 0,9 g.

Nach 4 Std. Ausb. 2,6 g. Schmp. bei 167°, nach dem Reinigen bei 230°. Ausbeute: 0,7 g.

Die gereinigten Produkte haben, aus Dioxan umkristallisiert, den Schmp. 245° und sind unverändertes Ausgangsmaterial.

1-Oxymethyl-2,3-oxy-naphtoesäure-anilid VII.

Zur Gewinnung des freien Methylols wird das Natriumsalz, das aus 5,2 g 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid, 0,85 g Natriumhydroxyd mit 10 ccm Wasser und 1,5 ccm 40 proz. Formalin dargestellt wurde, unter Zugabe von wenig Alkali in kaltem Wasser gelöst und mit kalter verdünnter Salzsäure gefällt. Der mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und aus Aceton umkristallisiert: gelbe Kristalle, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen und dabei in die Methylenverbindung übergehen.

0,1522 g Subst.: 0,4096 g CO_2, 0,0741 g H_2O — 0,1499 g Subst.: 6,5 ccm N (24°, 732 mm)

$C_{18}H_{15}O_3N$ (293,12) Ber. C 73,68 H 5,15 N 4,77
Gef. C 73,40 H 5,44 N 4,80.

1-(Benzoyl-oxymethyl)-2-benzoyloxy-3-naphtoesäure-anilid.

Zu der Lösung von 2,9 g des voranstehenden Methylols in 10 ccm Pyridin wird bei 0° eine solche von 2,8 g Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin tropfenweise zugegeben. Nach 24 Stunden verdünnt man mit Wasser, reibt den klebrigen Niederschlag mit Alkohol an und saugt ab. Zur Reinigung wird die Substanz in gerade genügender Menge heißem Dioxan gelöst, mit dem gleichen Volumen heißem Alkohol vermischt und erkalten gelassen. Man erhält so Kristalle vom Schmp. 182°. Ausbeute an reiner Substanz: 1,6 g.

0,1479 g Subst.: 0,4147 g CO_2, 0,0647 g H_2O
$C_{32}H_{23}O_5N$ (501,18) Ber. C 76,61 H 4,62
Gef. C 76,47 H 4,89.

1-(Acet-oxymethyl)-2-acetoxy-3-naphtoesäure-anilid.

2,9 g des Methylols, gelöst in 10 ccm Pyridin, werden unter den gleichen Bedingungen wie vorher mit einem Gemenge von 1,6 g Acetylchlorid und 5 ccm Pyridin versetzt, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und der halbfeste Niederschlag mit wenig Alkohol angerieben. Ausbeute: 2,2 g. Aus Alkohol kristallisieren farblose Nädelchen vom Schmp. 184°.

0,1449 g Subst.: 0,3722 g CO_2, 0,0703 g H_2O

$C_{22}H_{19}O_5N$ (377,15) Ber. C 69,99 H 5,07
Gef. C 70,05 H 5,42.

2-Acetoxy-3-naphtoesäure-anilid[1].

Die Lösung von 2,6 g 2,3-Oxy-naphtoesäure-anilid in 18 ccm Pyridin wird mit einem Gemenge von 1,6 g Acetylchlorid und 5 ccm Pyridin versetzt. Nach 15-stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Aus Alkohol kristallisieren farblose Nädelchen vom Schmp. 159°.

0,1161 g Subst.: 0,3177 g CO_2, 0,0554 g H_2O

$C_{19}H_{15}O_3N$ (305,12) Ber. C 74,73 H 4,95
Gef. C 74,63 H 5,33.

1-Aethoxymethyl-2,3-oxy-naphtoesäure-anilid VIII.

4 g des Methylols, feinst gepulvert, werden heiß gelöst in 50 ccm Alkohol, sofort abgekühlt und unter gutem Umschütteln tropfenweise mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5 Stunden wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe, derbe Kristalle vom Schmp. 150° unter Zersetzung. Ausbeute an reiner Substanz: 3,2 g.

0,1461 g Subst.: 0,4008 g CO_2, 0,0807 g H_2O — 0,1416 g Subst.: 5,8 ccm N (19°, 734 mm)

$C_{20}H_{19}O_3N$ (321,15) Ber. C 74,73 H 5,96 N 4,37
Gef. C 74,82 H 6,18 N 4,62.

Der Äther ist in kaltem verdünnten Alkali löslich und kommt mit verdünnter Salzsäure wieder unverändert heraus. Zur Analyse wurde er aus Benzol umkristallisiert.

0,1510 g Subst.: 0,4149 g CO_2, 0,0840 g H_2O

$C_{20}H_{19}O_3N$ (321,15) Ber. C 74,73 H 5,96
Gef. C 74,94 H 6,28.

Chlorid des 1-Oxymethyl-2,3-oxy-naphtoesäure-anilids IX.

2 g Methylol werden suspendiert in 30 ccm mäßig warmem Aceton und unter Umschütteln 4 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben.

1) A. *367*, 254 [1909].

Dabei geht alles in Lösung. Es wird einmal aufgekocht, dann 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und ein Drittel des Aceton abgesaugt und der Niederschlag abfiltriert: 1,5 g gelbe Kristalle, die aus heißem Aceton umkristallisiert werden und bei 169° unter Zersetzung schmelzen.

0,1567 g Subst.: 0,3976 g CO_2, 0,0666 g H_2O — 0,1465 g Subst.: 0,0658 g AgCl

$C_{18}H_{14}O_2NCl$ (311,57)	Ber.	C 69,32	H 4,50	Cl 11,37
	Gef.	C 69,20	H 4,75	Cl 11,11.

Bis-(2,3-oxy-naphtoesäure-anilid-1)-methan II.

Die Lösung von 20 g Methylol in 20 ccm Pyridin wird 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. In der Hitze, sowie beim Abkühlen scheiden sich gelbe blättrige Kristalle ab. Ausbeute: 18 g. Zur Analyse wurde nochmals aus Pyridin umkristallisiert. Schmp. 272°, wobei sich ab 120° Pyridin abspaltet.

0,1614 g Subst.: 0,4580 g CO_2, 0,0783 g H_2O — 0,1698 g Subst.: 12,7 ccm N (24°, 724 mm)

$C_{35}H_{26}O_4N_2 \cdot 2C_5H_5N$ (696,31)	Ber.	C 77,55	H 5,21	N 8,04
	Gef.	C 77,40	H 5,42	N 8,18.

Die reine Methylenverbindung aus voranstehendem Pyridinadditionsprodukt wird erhalten, indem man die Substanz mit Alkohol anfeuchtet, mit wenig Alkali in Lösung bringt und in verdünnte Salzsäure eingießt. Aus heißem Aceton erhält man so derbe gelbe Kristalle, die bei 272° schmelzen. Zur Verbrennung wurde 4 Stunden bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1402 g Subst.: 0,3993 g CO_2, 0,0644 g H_2O

$C_{35}H_{26}O_4N_2$ (538,22)	Ber.	C 78,04	H 4,86	
	Gef.	C 77,68	H 5,13.	

Pyridin-Additionsverbindungen.

Das Bis-(2-oxynaphtyl-1)-methan wurde mit Pyridin erwärmt und das in der Kälte ausgefallene Produkt aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 136°.

0,1539 g Subst.: 0,4658 g CO_2, 0,0762 g H_2O

$C_{21}H_{16}O_2 \cdot C_5H_5N$ (379,17)	Ber.	C 82,28	H 5,58	
	Gef.	C 82,55	H 5,53.	

Die Methylenverbindung wird mit Pyridin kurz erwärmt. Aus der Lösung bekommt man beim Abkühlen farblose Kristalle vom Schmp. 136°.

0,1281 g Subst.: 0,3877 g CO_2, 0,0656 g H_2O

$C_{21}H_{16}O_2 \cdot C_5H_5N$ (379,17)	Ber.	C 82,28	H 5,58	
	Gef.	C 82,54	H 5,72.	

Das Methylol IV wird, in Pyridin gelöst, auf 75° erhitzt. Beim Abkühlen erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 136°. Das Methylol ist dabei in die Methylenverbindung übergegangen.

0,1444 g Subst.: 0,4355 g CO_2, 0,0740 g H_2O — 0,1468 g Subst.: 4,7 ccm N (21°, 732 mm)

$C_{21}H_{16}O_2 \cdot C_5H_5N$ (379,17) Ber. C 82,28 H 5,58 N 3,69
Gef. C 82,25 H 5,73 N 3,58.

Das Methylol VII, in wenig Pyridin gelöst, wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle ab, die bei 272° schmelzen und bei 120—125° ohne Zersetzung Pyridin abspalten.

0,1519 g Subst.: 0,4308 g CO_2, 0,0734 g H_2O — 0,1615 g Subst.: 11,5 ccm N (20°, 735 mm)

$C_{35}H_{26}O_4N_2 \cdot 2C_5H_5N$ (696,31) Ber. C 77,55 H 5,21 N 8,04
Gef. C 77,35 H 5,40 N 8,02.

Eine kalt gesättigte Lösung des Methylols in Pyridin führt nach einiger Zeit ebenfalls zu der Substanz vom Schmp. 272°. Das Methylol geht dabei in die Methylenverbindung über und bildet mit Pyridin die Additionsverbindung.

Reduktion von 2-Oxy-naphtaldehyd (-1) mit Aluminiumamalgam.

5 g 2-Oxy-naphtaldehyd werden gelöst in 150 ccm Äther und mit 11 g aktiviertem wasserfeuchtem Aluminiumamalgam (Aluminium-Merk 0,2 mm) 1 Stunde am Rückflußkühler schwach erwärmt, wobei nach einer halben Stunde 2 ccm Wasser zugegeben und kräftig umgeschüttelt wird. Nach dem Absaugen vom Aluminiumhydroxyd und wenig unverbrauchtem Aluminium wird der Äther im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Benzol angerieben. Nach einigen Stunden kristallisiert daraus 1 g Substanz (Mutterlauge), die bei 80—85° zusammensintert. Es ist ein Gemisch von viel Methylol (vom Schmp. 93°) und wenig Methylen-di-naphtol (vom Schmp. 206°). Das Methylol läßt sich dem Gemisch durch wenig kaltes Benzol entziehen, aus dem es sich durch Zugabe von Petroläther in einer Kältemischung ausscheidet und nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch ist mit dem Methylol, das aus 2-Naphtol und Formaldehyd erhalten wird. Erhitzt man das obige Gemisch in Benzol 1 Stunde lang zum Sieden, so scheidet sich beim Abkühlen quantitativ das Methylen-di-naphtol vom Schmp. 206° aus. Ebenso geht eine Probe des reinen Methylols, gelöst in gerade genügender Menge kaltem Benzol bei einstündigem Erhitzen quantitativ über in die Methylenverbindung vom Schmp. 206°. Aus oben genannter benzolischer Mutterlauge lassen sich bei Zugabe von 15 ccm Benzol und einstündigem Erhitzen (unter Rückflußkühlung) auf dem Wasserbad nochmals 1,2 g Methylen-di-naphtol isolieren.

Hydrierung von 2-Oxy-naphtaldehyd (-1) in Eisessig.

1,72 g Aldehyd, gelöst in 25 ccm reinem Eisessig, 0,4 g Platin auf Kieselgel nehmen bei 18° 733 mm in 1 Stunde 245 ccm Wasser-

stoff auf. Der Eisessig wurde im Vakuum bei 40° verdampft und die letzten Reste im Exsikkator über Natriumhydroxyd entfernt. Beim Anreiben des Rückstandes mit Benzol und Aufkochen kristallisieren 1,2 g Methylen-di-naphtol vom Schmp. 206°. Bleibt eine Probe reinsten Methylols, das bei Raumtemperatur gerade in genügender Menge Eisessig gelöst ist, einige Stunden stehen, kristallisiert ebenfalls die Methylenverbindung aus. Also geht der Weg bei der Hydrierung des 2-Oxy-naphtaldehyds (-1) in Eisessig über das Methylol.

Hydrierung des 2-Oxy-naphtaldehyd(-1) in Dioxan zu 1-Oxymethyl-2-oxy-naphtalin.

1,7218 g Subst., 0,3 g Platinkatalysator in 18 ccm Dioxan nehmen bei 732 mm und 23° innerhalb 3 Stunden 242 ccm Wasserstoff auf. Nach dem Absaugen vom Platin wurde das Filtrat mit viel Wasser versetzt und in Eiswasser auf + 2° heruntergekühlt, abgesaugt[1] und getrocknet: 1,1 g aus warmem Benzol rasch umgelöst: farblose, stark lichtbrechende Nädelchen, die bei 93° schmelzen und bei 105° sich stürmisch zersetzen (genau wie das Methylol aus β-Naphtol und Formaldehyd). Auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus β-Naphtol und Formaldehyd hergestelltem Methylol blieb völlig ohne Depression. Beim Erhitzen des Methylols (aus dem Aldehyd) mit Benzol auf dem Wasserbad $^5/_4$ Stunden lang: quantitativer Übergang in Methylen-di-naphtol vom Schmp. 206°.

N-Methyl-1-oxymethyl-2,3-oxy-naphtoesäure-anilid.

5,5 g N-Methyl-2,3-oxy-napthoesäure-anilid werden mit wenig Alkohol angeteigt und mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumhydroxyd in 8 ccm Wasser durch mäßiges Erwärmen in Lösung gebracht. Dann werden bei 45° 2 ccm 40 proz. Formalin zugegeben. Nach 15 Minuten wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und eventuell filtriert. Das klare Filtrat wird bei Raumtemperatur vorsichtig mit der nötigen Menge 2 n-Salzsäure (10 ccm) versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung wird in wenig heißem Benzol gelöst und mit heißem Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren: schwach strohgelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 138° unter Zersetzung.

0,1494 g Subst.: 0,4075 g CO_2, 0,0807 g H_2O
$C_{19}H_{17}O_3N$ (307,14) Ber. C 74,24 H 5,57
Gef. C 74,39 H 6,04.

1) Obiges Filtrat wird auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand mit Benzol $^5/_4$ Stunden gekocht. Beim Erkalten erhält man farblose Nadeln (0,3 g) vom Schmp. 206°.

Lebenslauf.

Ich, Paul Kubitzky, wurde am 17. März 1912 als Sohn des verstorbenen Direktors Paul Kubitzky in Blumenau (Schlesien) geboren. Ich besuchte das Realgymnasium in Reutlingen, wo ich mir im März 1932 das Reifezeugnis erwarb. Im Sommersemester 1932 begann ich in Tübingen das Studium der Chemie und legte dort im Juli 1934 das erste Verbandsexamen und im November 1935 das zweite Verbandsexamen ab. Von diesem Zeitpunkt ab war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.